

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-268256

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H01L 21/205

(21)Application number : 05-079018

(71)Applicant : EPITETSUKUSU:KK

(22)Date of filing : 13.03.1993

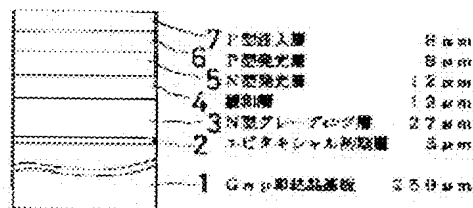
(72)Inventor : MAEDA KATSUNOBU

(54) MANUFACTURE OF LIGHT EMITTING DIODE EPITAXIAL WAFER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable light emitted from a light emitting diode to be sent out efficiently by a method wherein specific single crystals each possessed of a P-N junction are successively grown in layers on a GaP single crystal substrate.

CONSTITUTION: An epitaxial initial layer 2 is grown on a GaP substrate 1, and successively an N-type grading layer 3 is formed. A nitrogen-free N-type GaAs_{1-x}P_x (0.4≤X≤0.9) layer is grown to serve as a relaxation layer 4 so as to relax defects in the grading layer 3. Then, a nitrogen-loaded N-type GaAs_{1-x}P_x(0.4≤X≤0.9) epitaxial single crystal layer is grown as a light emitting layer 5. In succession, a nitrogen-loaded P-type GaAs_{1-x}P_x (0.4≤X≤0.9) epitaxial single crystal layer doped with zinc is grown to serve as a low concentration P-type light emitting layer 6. Thereafter, a nitrogen-free P-type GaAs_{1-x}P_x (0.4≤X≤0.9) layer is grown so as to serve as a high concentration P-type injection layer 7.



Cited Reference 3

(19)日本国特許庁(J P)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-268256

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00 21/205		B 7376-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

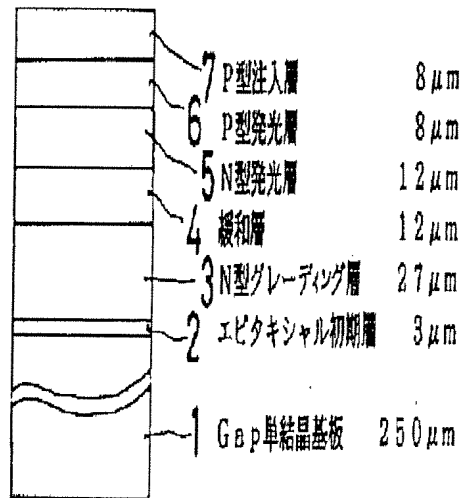
(21)出願番号	特願平5-79018	(71)出願人	591117284 株式会社エビテックス 大阪府枚方市楠葉美咲3丁目5番5号
(22)出願日	平成5年(1993)3月13日	(72)発明者	前田 克宣 大阪府枚方市楠葉美咲3丁目5番5号 株式会社エビテックス内
		(74)代理人	弁理士 中島 正

(54)【発明の名称】 発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法

(57)【要約】

【目的】 気相エビタキシャル成長時における過剰補償を発生せしめることなくPN接合せしめ、これより発光する光を非常に効率よく外部に取り出すことが出来る橙色・黄色などの発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法を提供するにある。

【構成】 GaP単結晶基板上にPN接合を有するGaAs_{1-x}P_x(ここで、0.4 ≤ x ≤ 0.9)単結晶層を気相エビタキシャル成長させる発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法において、窒素原子を含まないN型エビタキシャル単結晶層上に窒素原子を含む低濃度N型エビタキシャル単結晶層と、窒素原子を含む低濃度P型エビタキシャル単結晶層と、窒素原子を含まない高濃度P型エビタキシャル単結晶層とを順次種層状に成長させるようにしたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 GaP単結晶基板上にPN接合を有するGaAs_{1-x}P_x（ここで、0.4≦x≦0.9）単結晶層を気相エビ

タキシャル成長させる発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法において、窒素原子を含まないN型エビタキシャル単結晶層上に窒素原子を含む低濃度N型エビタキシャル単結晶層と、窒素原子を含む低濃度P型エビタキシャル単結晶層と、窒素原子を含まない高濃度P型エビタキシャル単結晶層とを順次積層状に成長させることを特徴とする発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法。

【請求項2】 窒素原子を含む低濃度P型エビタキシャル単結晶層の膜厚が5μm以上であることを特徴とする請求項1記載の発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法。

【請求項3】 窒素原子を含まない高濃度P型エビタキシャル単結晶層の膜厚が6μm以上であることを特徴とする請求項1記載の発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法。

【請求項4】 窒素原子を含む低濃度P型エビタキシャル単結晶層と、窒素原子を含まない高濃度P型エビタキシャル単結晶層との膜厚の和が12μm以上であることを特徴とする請求項1記載の発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法。
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発光ダイオードを得るためのGaAs_{1-x}P_x気相エビタキシャルウエハの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】GaAs_{1-x}P_xを材料とする発光ダイオードは、混晶率xを変えることによって赤色光から緑色光まで発光させることが出来るため、表示素子として広く用いられている。これらの発光ダイオードは、液相法、又は気相法のいずれかで成長させたエビタキシャルウエハを使用するものとされている。

【0003】そして、上記の液相法によれば、比較的明るい発光出力、即ち、高輝度な発光ダイオードを得ることが出来る反面、結晶基板の格子定数に一致するエビタキシャル結晶しか得られないため、橙色や黄色等の中間色を発光せしめる発光ダイオードは得られないものである。

【0004】一方、気相法を用いる場合には、基板と発光層との間に順次組成比を変えた結晶層を設けるグレーディングと呼ばれる手法を適用することによって結晶基板の格子定数に一致しないエビタキシャル結晶を得ることが出来る反面、PN接合を熱拡散法で形成しなければならぬため、望ましいPN接合を得ることは非常に困難であり、ひいては、上記の液相法に比較して高い輝度の発光ダイオードは得られないものである。

【0005】かかる従来の液相法の問題点を解決するものとして、本発明者は次の発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法を提案した。

窒素原子を含むN型GaAs_{1-x}P_xエビタキシャル成長の際のGa成分の分圧とリンとヒ素成分の分圧とを0.003ないし0.02atmとし、窒素原子を含むP型GaAs_{1-x}P_xエビタキシャル成長のGa成分の分圧とリンとヒ素成分との分圧を0.01ないし0.05atmとしたもの（特開平4-328823号公報参照）。

窒素原子を含むN型GaAs_{1-x}P_xエビタキシャル単結晶層上に、窒素原子を含みN型不純物を実質的にドーブしない低濃度N型GaAs_{1-x}P_xエビタキシャル単結晶層を成長させ、さらに、窒素原子を含み亜鉛をドーブしたP型GaAs_{1-x}P_xエビタキシャル単結晶層を成長させるようにしたもの（特開平4-328878号公報参照）。

上記の両者とも、気相エビタキシャル成長により非常に高品質なPN接合で高い輝度を持つ発光ダイオードを得ることが出来るものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来例は、ドーピングしない低濃度N型層の上に成長するP型エビタキシャル層から、低濃度N型層へP型不純物が拡散して過剰補償が発生し、再現性に問題があった。

【0007】本発明は、従来の問題点を解決しようとするもので、気相エビタキシャル成長時における過剰補償を発生せしめることなくPN接合せしめ、これより発光する光を非常に効率よく外部に取り出すことが出来る橙色・黄色などの発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、GaP単結晶基板上にPN接合を有するGaAs_{1-x}P_x（ここで、0.4≦x≦0.9）単結晶層を気相エビタキシャル成長させる発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法において、窒素原子を含まないN型エビタキシャル単結晶層上に窒素原子を含む低濃度N型エビタキシャル単結晶層と、窒素原子を含む低濃度P型エビタキシャル単結晶層と、窒素原子を含まない高濃度P型エビタキシャル単結晶層とを順次積層状に成長させるようにしたものである。なお、本発明において、低濃度とは2×10¹⁶個/cm³以下を、高濃度とは2×10¹⁷個/cm³以上を意味するものである。

【0009】

【作用】低濃度N型エビタキシャル単結晶層5上に低濃度P型エビタキシャル単結晶層6を成長せしめることによりN型とP型の濃度差が低下し、かかる濃度差から生じる過剰補償を回避することが出来る。また、アインエレクトロニックラップである窒素原子を含むGaAs_{1-x}P_x発光ダイオードの波長エネルギーは、単結晶層の窒素原

子を含まないGaAs_{1-x}P_x発光ダイオードの波長エネルギーより約80meV程度以上低く、要するに、発光波長のエネルギーは、GaAs_{1-x}P_xのバンドギャップエネルギーより約80meV低いものである。一方、混晶比Xが低くなるに従って光の吸収係数は増加、換言すれば、窒素原子を含む場合に比べて窒素原子を含まない場合には吸収係数が小さいものである。このため、PN接合で発光した光を外に取り出す時は、エビタキシャル膜内の吸収、表面での反射屈折のため、吸収係数の小さいエビタキシャルにおいては膜厚の大きな方が効率的である。即ち、PN接合で発光する光を効率よく外部に取り出すために必要な膜厚は、低濃度P型エビタキシャル単結晶層6の上層に窒素原子を含まない高濃度P型エビタキシャル単結晶層7を成長形成することによって液相法と同等の高い輝度の発光ダイオードを得ることが出来るものである。

【0010】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0011】実施例1

図1は、実施例1により生成された発光ダイオード用エビタキシャルウエハを示すもので、同図中、1はN型GaP単結晶基板、2・3・4・5・6・7は該単結晶基板1上に順次積層形成されたエビタキシャル初期層・N型グレーディング層・緩和層・N型発光層・P型発光層およびP型注入層を各々示す。

【0012】次に、図1に従って本発明の発光ダイオード用エビタキシャルウエハの製造方法について更に詳しく説明する。先ず、内径150mm、長さ140cmの縦型石英製反応管内にN型GaP単結晶基板として研磨加工した厚み250μm、直径2インチでキャリア濃度 $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のN型GaP基板1を14枚設置し、この反応管内のガス流れ方向の上流に液体状の金属ガリウムを石英容器に収容して配置した。そして、上記の反応管を窒素ガス流量10l/分で約30分間反応管内の空気をバージを行った後、水素ガス流量8l/分として上記金属ガリウムが830℃、基板が860℃になるまで電気炉内で加熱した。その後、上記石英容器内の金属ガリウムを移送するための塩化水素ガスを220cc/分、N型ドーパントとして窒素ガスで100ppmに希釈した硫化水素ガスを60cc/分、ホスフィンガスを120cc/分の流量下にそれぞれこの反応管内に導入し、3μmのエビタキシャル初期層2を20分間成長せしめて形成し、続いてアルシンガスを0cc/分から0.73cc/分の割合で増加させながら90分間のグレーディングを行って27μmのN型グレーディング層3を生成せしめた。このグレーディング層生成の90分が経過したときは、上記のアルシンガスは66cc/分の流量になっており、その後エビタキシャル成長終了までアルシンガスをこの66cc/分の一定量で継続して反応管内に導入した。上記のよう

に、グレーディング層3が形成されてから、このグレーディング層3の欠陥の緩和のために上記雰囲気のままに窒素原子を含まないN型GaAs_{1-x}P_x層を60分間成長させて12μmの緩和層4を形成させた。

【0013】ついで、アインエレクトロニックトラップとして作用する窒素をエビタキシャル単結晶中に添加するために、アンモニアガスを360cc/分の割合で上記雰囲気とともに導入しながら60分間エビタキシャル成長を行わせることによって、窒素原子を含むN型GaAs_{1-x}P_x層エビタキシャル単結晶層を12μmの低濃度N型発光層5として形成させた。続いて、P型ドーパントであるジメチル亜鉛を上記雰囲気と共に40cc/分の割合で導入しつつ、アンモニアガスと共に40分間エビタキシャル成長を行わしめることによって、窒素原子を含む亜鉛をドーパしたP型GaAs_{1-x}P_x層エビタキシャル単結晶層を8μmの低濃度P型発光層6として形成させた。しかるのち、アンモニアガスを停止し、窒素原子を含まない亜鉛をドーパしたP型GaAs_{1-x}P_x層をドーパント50cc/分の割合に増加させて40分間エビタキシャル成長せしめ、8μmの高濃度P型注入層7を形成した。

【0014】このエビタキシャルウエハを用いて発光ダイオードを製作するために、上記エビタキシャル層の表面にAu1%を含有するBeを、また、GaP基板の裏面に12%のAuを含有するGeをそれぞれ蒸着し、水素ガス中で10分間、450℃に維持して合金化を行った後、300μm角のチップ状とし、これをリードフレームに接続して樹脂封止を行って直径5mmの発光ダイオード素子を形成した。かかる発光ダイオード素子の発光輝度を測定したところ、動作電流20mAの時、発光波長630nm、輝度620mcdであった。これは気相エビタキシャル成長法によって得られた従来のN型GaAs_{1-x}P_x層エビタキシャル表面に亜鉛を熱拡散せしめて生成した波長630nmの橙色発光ダイオードに比べて約2.3倍と極めて高い輝度を示すものである。

【0015】実施例2

窒素原子を含まないP型GaAs_{1-x}P_x層である高濃度P型注入層7の膜厚のみを4μm、6μm、8μm、12μm、18μm、24μm、および30μmにエビタキシャル成長せしめ、他の層は上記実施例1と同一条件下に同一の膜厚にエビタキシャル成長せしめた。そして、得られた発光ダイオードの発光輝度を測定した。その測定結果を図2に示す。

【0016】図2から明らかな通り、高濃度P型注入層7の膜厚が厚くなるにつれて輝度が高くなり、膜厚が18μmを越えると輝度のアップはみられず、ほぼ同じ測定値を示している。そして、図2からして高濃度P型注入層7の膜厚が6μmを越える場合に発光ダイオードとして好適な輝度を得ることが出来、それ以下の場合には不十分であることが理解できる。

【0017】実施例3

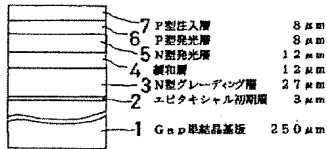
窒素原子を含み亜鉛をドーパしたP型 GaAs_{1-x}P_x層エビタキシャル単結晶である低濃度P型発光層6の膜厚のみを4 μm、6 μm、8 μm、12 μm、および18 μmにエビタキシャル成長せしめ、他の層は前記実施例1と同一条件下に同一の膜厚にエビタキシャル成長せしめた。そして得られた発光ダイオードの発光輝度を測定し、その結果を図3に示す。

【0018】図3から明らかな通り、P型発光層6の膜厚が厚くなるにつれて輝度が高くなり、膜厚が8 μmを越えると逆に輝度が漸次低下傾向にあることが示されている。そして、図3からしてP型発光層6の膜厚が5 μmを越える場合に発光ダイオードとして好適な輝度を得ることが出来、それ以下の場合には不十分であることが理解できる。なお、低濃度P型発光層6及び高濃度P型注入層7の膜厚の総和は、上記測定結果からして12 μm以上であることが望ましい。

【0019】

【発明の効果】本発明は上述のように構成されているから、窒素を含む低濃度P型 GaAs_{1-x}P_x層エビタキシャル単結晶層6中の亜鉛が下層の低濃度N型 GaAs_{1-x}P_x層エビタキシャル単結晶層5へ拡散して生じる過剰補償を確実に避けることが出来るのみならず、発光波長のエネルギーが GaAs_{1-x}P_xのバンドギャップエネルギーより低い事から生じる吸収係数の低下により吸収係数の小

【図1】



さいエビタキシャル膜を厚くすることで非常に効率よく光の取り出しを行うことが出来る。この結果、液相法によって得られる発光ダイオードよりも輝度が低いという従来の欠点を解消することが出来、特に、橙色や黄色等の中間色の高輝度発光ダイオードを気相法によって製造し得るという格別の効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1によって製造されたエビタキシャルウエハを示す断面図である。

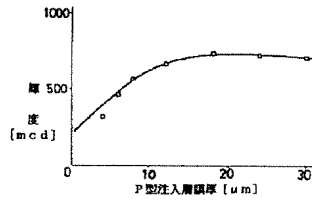
【図2】実施例2によって膜厚の異なるP型注入層7に各々製造されたエビタキシャルウエハの発光輝度を測定した結果を表すグラフである。

【図3】実施例3によって膜厚の異なるP型発光層6に各々製造されたエビタキシャルウエハの発光輝度を測定した結果を表すグラフである。

【符号の説明】

- 1 GaP単結晶基板
- 2 エビタキシャル初期層
- 3 N型グレーディング層
- 4 緩和層
- 5 N型発光層
- 6 P型発光層
- 7 P型注入層

【図2】



【図3】

